

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-173765

(43)Date of publication of application : 21.06.2002

(51)Int.Cl.

C23C 14/34
C23C 14/14
G03F 1/08

(21)Application number : 2000-370303

(71)Applicant : TOSHIBA CORP
TOSHIBA ELECTRONIC
ENGINEERING CORP

(22)Date of filing : 05.12.2000

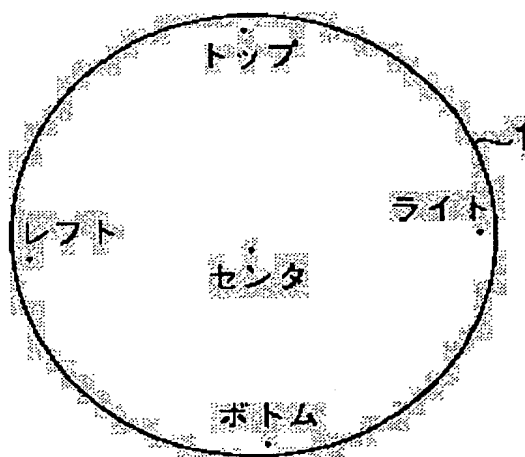
(72)Inventor : WATANABE TAKASHI
YAMANOBE TAKASHI
ISHIGAMI TAKASHI
WATANABE KOICHI
YABE YOICHIRO
SUZUKI YUKINOBU

(54) SPUTTERING TARGET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sputtering target which enables the stable deposition of a film having reduced particles and a uniform film thickness.

SOLUTION: The sputtering target consists of 70 to 97 wt.% silicon, and the balance substantially high melting point metallic silicide. Its metallic structure at least has a silicon phase and a high melting point metallic silicide phase consisting of the above silicon and the above high melting point metal. In the sputtered surface, the half-value width of the peak in the Si (111) plane obtained by an X-ray diffraction method (XRD) is ≤ 0.5 deg, and also, the half-value width of the peak in the high melting point metallic silicide (101) plane is ≤ 0.5 deg.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-173765

(P2002-173765A)

(43) 公開日 平成14年6月21日 (2002.6.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 2 3 C 14/34		C 2 3 C 14/34	A 2 H 0 9 5
14/14		14/14	A 4 K 0 2 9
G 0 3 F 1/08		G 0 3 F 1/08	A

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-370303 (P2000-370303)

(22) 出願日 平成12年12月5日 (2000.12.5)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(71) 出願人 000221339

東芝電子エンジニアリング株式会社

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地

(72) 発明者 渡辺 高志

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株

式会社東芝横浜事業所内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

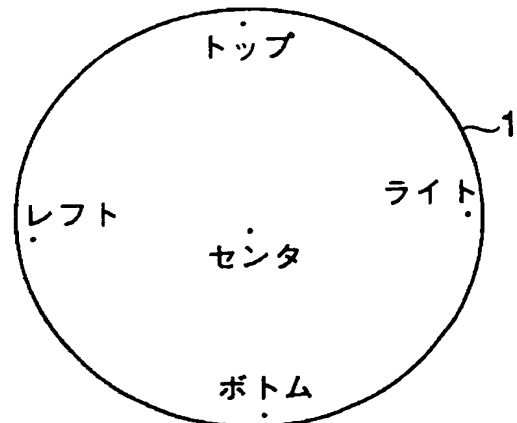
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スパッタリングターゲット

(57) 【要約】

【課題】 低パーティクル化、均一膜厚の膜を安定して成膜することが可能なスパッタリングターゲットを提供する。

【解決手段】 シリコンが70～97重量%であり、残部が実質的に高融点金属シリサイドからなるスパッタリングターゲットであって、金属組織は、少なくともシリコン相と、前記シリコンと前記高融点金属からなる高融点金属シリサイド相を有し、かつスパッタ面は、X線回折法 (XRD) により求められたSi (111) 面のピークの半値幅が0.5 deg以下で、かつ高融点金属シリサイド (101) 面のピークの半値幅が0.5 deg以下であることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコンが70～97重量%であり、残部が実質的に高融点金属シリサイドからなるスパッタリングターゲットであって、

金属組織は、少なくともシリコン相と、前記シリコンと前記高融点金属からなる高融点金属シリサイド相を有し、かつスパッタ面は、X線回折法(XRD)により求められたSi(111)面のピークの半値幅が0.5deg以下で、かつ高融点金属シリサイド(101)面のピークの半値幅が0.5deg以下であることを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項2】 前記高融点金属は、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、チタン(Ti)、クロム(Cr)、タンタル(Ta)、ニオブ(Nb)からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の金属であることを特徴とした請求項1記載のスパッタリングターゲット。

【請求項3】 前記高融点金属シリサイド相の最大粒径は、20μm以下であることを特徴とする請求項1または2記載のスパッタリングターゲット。

【請求項4】 相対密度が90%以上であることを特徴とする請求項1ないし3いずれか記載のスパッタリングターゲット。

【請求項5】 さらにホウ素、リン、アンチモンおよびヒ素からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の元素を0.1ppm～0.5wt%含有させることを特徴とする請求項1ないし4いずれか記載のスパッタリングターゲット。

【請求項6】 さらに炭化ケイ素(SiC)を0.5～3wt%添加することを特徴とする請求項1ないし4いずれか記載のスパッタリングターゲット。

【請求項7】 シリコンが70～97重量%であり、残部が実質的に高融点金属シリサイドからなり、金属組織が少なくともシリコン相と、前記シリコンと前記高融点金属からなる高融点金属シリサイド相を有するスパッタリングターゲットの製造方法であって、
最大粒径32μm以下の高純度シリコン粉末と、最大粒径20μm以下の高融点金属粉末を混合する工程と、
前記混合粉末を成形用型に充填し、10⁻²～10⁻³Paの真空中、0.1～3MPaのプレス圧力下で1000℃～1300℃に加熱して前記シリコンと高融点金属とを反応させて高融点金属シリサイドを形成する工程と、
10⁻²～10⁻³Paの真空中、もしくは5.32×10⁴～6.65×10⁴Pa不活性ガス雰囲気中、24.5～39.2MPaのプレス圧力下で1350℃～1450℃にて焼結して緻密化する工程と、
前記焼結後の冷却工程において無加圧で1200℃～1300℃の温度に保持して残留応力除去した後、冷却する工程とを具備することを特徴とするスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項8】 前記高融点金属は、モリブデン(M

o)、タングステン(W)、チタン(Ti)、クロム(Cr)、タンタル(Ta)、ニオブ(Nb)からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の金属であることを特徴とした請求項7記載のスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項9】 少なくとも一部に請求項1～6いずれか記載のスパッタリングターゲットを用いて形成された薄膜を有する位相シフトマスクブランク。

【請求項10】 少なくとも一部に請求項1～6いずれか記載のスパッタリングターゲットを用いて形成された薄膜を有する位相シフトマスク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はシリコン(Si)を主成分とし、高融点金属を含有したスパッタリングターゲット、その製造方法、位相シフトマスクブランクおよび位相シフトマスクに関する。

【0002】

【従来の技術】次世代のフォトリソグラフィ技術として、位相シフトリソグラフィという技術が注目を集めている。この技術は、光学系には変更を加えず、マスクの変更だけで光リソグラフィの解像度を向上させる方法であり、フォトマスクを透過する露光光間に位相差を与えることにより解像度を向上したものである。

【0003】前記位相シフトマスクの一つとして、ハーフトーン型位相シフトマスクが近年開発されている。これは、光半透過部が露光光を実質的に遮断する遮光機能と光の位相をシフト(反転)させる位相シフト機能との2つの機能を兼ね備えるため、遮光膜パターンと位相シフト膜パターンを別々に形成する必要がなく、構成が単純で製造も容易であるという特徴を有する。

【0004】従来、前記位相シフトマスクの光半透過部はモリブデンなどの金属、シリコン、および酸素を主たる構成要素とする材料からなる薄膜により構成されている。前記材料は、モリブデンシリサイド(MoSi_x)、具体的には酸化されたMoおよびSi(MoSiO)、または酸化および窒化されたMoおよびSi(MoSiON)である。

【0005】特開平10-73913号公報には、酸素含有量、もしくは酸素、窒素の含有量をコントロールすることにより位相シフトマスクの光半透過部の透過率を制御することができることが開示されている。また、この公報には薄膜の厚さを選定することにより位相シフト量を制御できることが開示されている。さらに、このような材料を用いることにより、単層の膜で光半透過部を構成することができ、成膜工程を簡略化することが可能になることも開示されている。

【0006】しかしながら、従来の材料であるMoSiO系、もしくはMoSiON系の膜は、酸化窒化の度合いが強くなりすぎると、洗浄等に使用される硫酸等の酸

に弱く、設定した透過率、位相差にずれが生じてしまう問題があった。

【0007】特に、KrFエキシマレーザー光を使用したマスクの設計においては、消費係数を小さくする必要性から、十分に酸化、窒化を実行する必要がある。このため、前述した材料からなる位相シフトマスクは前記問題をより発生し易やすくなる。

【0008】このようなことから、最近では耐酸性、高透過率を持ち合わせ、消費係数を比較的容易に小さくすることが可能なSi系の材料が注目されている。このSi系材料を位相シフトマスクの光半透過部に成膜するには、Si系のターゲットをアルゴン+酸素（窒素）の雰囲気中で反応性スパッタする方法が採用されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記Si系材料の成膜はスパッタ雰囲気の酸化、窒化度を上げるに従い、ターゲット表面上に酸化物、窒化物が堆積し、放電が不安定となる。このため、透過率、及び膜厚の均一性が低下し、かつ異常放電によるパーティクルが多発する。また、ここに用いるターゲット（成形体）は一般に粉末焼結法により製造されるが、従来の密度の低いターゲットを用いて成膜した場合、空孔部等で異常放電が発生しやすく、パーティクルも発生しやすい。さらにはSiを主成分とすることから、導電性が問題となる。すなわち、ターゲットに十分な導電性を付与しないと、DCスパッタリングにおいては放電不安定となり、良質な膜を成膜することが困難になる。

【0010】本発明は、低パーティクル化、均一膜厚の膜を安定して成膜することが可能なSi系スパッタリングターゲットおよびその製造方法を提供しようとするものである。

【0011】本発明は、膜中のパーティクルが少なく、均一な膜厚の薄膜を有する位相シフトマスクブランクおよび位相シフトマスクを提供しようとするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明に係るスパッタリングターゲットは、シリコンが70～97重量%であり、残部が実質的に高融点金属シリサイドからなるスパッタリングターゲットであって、金属組織は、少なくともシリコン相と、前記シリコンと前記高融点金属からなる高融点金属シリサイド相を有し、かつスパッタ面は、X線回折法（XRD）により求められたSi（111）面のピークの半値幅が0.5deg以下で、かつ高融点金属シリサイド（101）面のピークの半値幅が0.5deg以下であることを特徴とするものである。

【0013】このような本発明のスパッタリングターゲットは、パーティクルの発生を抑制した安定的な成膜を行うことができると共に、耐酸性、高透過率の膜を成膜することができる。

【0014】本発明に係るスパッタリングターゲットの

製造方法は、シリコンが70～97重量%であり、残部が実質的に高融点金属シリサイドからなり、金属組織が少なくともシリコン相と、前記シリコンと前記高融点金属からなる高融点金属シリサイド相を有するスパッタリングターゲットの製造方法であって、最大粒径32μm以下の高純度シリコン粉末と、最大粒径20μm以下の高融点金属粉末を混合する工程と、前記混合粉末を成形用型に充填し、 10^{-2} ～ 10^{-3} Paの真空中、0.1～3MPaのプレス圧力下で1000℃～1300℃に加熱して前記シリコンと高融点金属とを反応させて高融点金属シリサイドを形成する工程と、 10^{-2} ～ 10^{-3} Paの真空中、もしくは 5.32×10^4 ～ 6.65×10^4 Pa不活性ガス雰囲気中、24.5～39.2MPaのプレス圧力下で1350℃～1450℃にて焼結して緻密化する工程と、前記焼結後の冷却工程において無加圧で1200℃～1300℃の温度に保持して残留応力除去した後、冷却する工程とを具備することを特徴とするものである。

【0015】このような本発明の方法によれば、パーティクルの発生を抑制した安定的な成膜を行うことができると共に、耐酸性、高透過率の膜を成膜すること可能なスパッタリングターゲットを製造することができる。

【0016】本発明に係る位相シフトマスクブランクおよび位相シフトマスクは、少なくとも一部に本発明のスパッタリングターゲットを用いて形成された薄膜を有することを特徴とするものである。

【0017】このような本発明の位相シフトマスクブランクおよび位相シフトマスクは、膜中のパーティクルが少なく、均一な膜厚の薄膜を有する。

【0018】

【発明の実施の形態】以下に本発明に係るスパッタリングターゲットを詳細に説明する。

【0019】本発明のスパッタリングターゲットは、シリコンが70～97重量%であり、残部が実質的に高融点金属シリサイドからなるスパッタリングターゲットであって、金属組織は、少なくともシリコン相と、前記シリコンと前記高融点金属からなる高融点金属シリサイド相を有する。このターゲットのスパッタ面は、X線回折法（XRD）により求められたSi（111）面のピークの半値幅が0.5deg以下で、かつ高融点金属シリサイド（101）面のピークの半値幅が0.5deg以下である。

【0020】前記ターゲット中のシリコン含有量を70重量%未満にすると、このターゲットをスパッタリングすることにより成膜された膜の位相シフトマスクの光半透過部として要求性能（耐酸性、高透過率）が低下する虞がある。一方、前記シリコン含有量が97重量%を超えるとターゲットの導電性が低下し、成膜特性が劣化する虞がある。より好ましい前記ターゲット中のシリコン含有量は、75～90重量%、さらに好ましいシリコン含有

量は80～85重量%である。

【0021】本発明におけるターゲットの金属組織は、少なくともシリコン相と、前記シリコンと前記高融点金属からなる高融点金属シリサイド相を有している。これは、高融点金属が単体で存在する場合よりシリサイド化して存在する方がより安定しており、スパッタリングを安定して行うことができる。なお、高融点金属は全てシリサイド化していることが好ましいが、一部単体で存在してもよい。

【0022】前記高融点金属としては、例えばモリブデン(Mo)、タングステン(W)、チタン(Ti)、クロム(Cr)、タンタル(Ta)、ニオブ(Nb)からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の金属を用いることができる。

【0023】前記ターゲットのスパッタ面のX線回折を行う時の表面状態は、ターゲットのスパッタ面を砥石粒度番号#120→#320→#500→#800→#1000の順序で各3分間粗研磨した後、0.3μmのアルミナ粒子を含む研磨液で3分間バフ研磨し、さらに0.3μmのダイヤモンドを含むペーストで6時間研磨する条件で行う。

【0024】ここで、本発明の結晶面の半値幅は以下に示す方法により測定された値を示すものとする。

【0025】すなわち、図1に示すように例えば円盤状のターゲット1の5箇所の評価サンプル採取位置(センタ、トップ、ボトム、ライト、レフト)からそれぞれ長さ15mm、幅15mmの試験片(サンプル)を採取する。これら5点の試験片の結晶面をX線回折によりそれぞれ測定し、これら平均値を本発明の結晶面とする。結晶面は、X線回折によって得られたピークから半値幅を算出する。値は、いずれも各箇所10回以上測定した値の平均値とする。X線回折装置は、理学社製のX線回折装置(XRD)が用いられ、そのX線回折条件は下記に示す。

【0026】<条件>

X線: Cu, $k\alpha-1$, 50kV, 100mA, 縦型ゴニオメータ、

発散スリット: 1deg,

散乱スリット: 1deg,

発光スリット: 0.15mm,

走査モード: 連続、

スキャンスピード: 1°/分、

スキャンステップ: 0.01°、

走査軸: $2\theta/\theta$ 、

測定角度: 38°～42°。

【0027】ピーク編集は、前記条件によって測定した(101)面のピークについて、次の編集を行った結果算出された半値幅を本提案に用いた値とする。

【0028】平滑化方法は、加重平均。

【0029】バックグラウンド除去方法は、両端に接す

る直線。

【0030】 $k\alpha 2$ 除去方法は、強度比($k\alpha 2/k\alpha 1=0.5$)。

【0031】前記XRDによるSi(111)面のピークの半値幅が0.5degを超え、かつ高融点シリサイド(101)面のピークの半値幅が0.5degを超えると、ターゲットの結晶内に不均一な歪みが存在してスパッタリング時にパーティクルの発生を効果的に抑制することが困難になる。より好ましいSi(111)面の半値幅および高融点シリサイド(101)面のピークの半値幅は、それぞれ0.3deg以下、さらに好ましくは0.1deg以下である。

【0032】前記高融点金属シリサイドの最大粒径は、20μm以下、好ましくは10μm以下、より好ましくは5μm以下であることが望ましい。このような粒径規定がなされた高融点金属シリサイドを含むスパッタリングターゲットは、スパッタ時の異常放電を抑制して、パーティクルの発生をより効果的に抑制できるとともに、膜厚を均一化することが可能になる。

【0033】前記ターゲットは、相対密度が90%以上であることが好ましい。このような密度を有するスパッタリングターゲットは、スパッタ時の異常放電を抑制、パーティクルの発生を抑制するとともに、膜厚を均一化することが可能になる。より好ましい前記ターゲットの相対密度は、95%以上、さらに好ましくは98%以上である。

【0034】前記ターゲットは、さらにホウ素、リン、アンチモンおよびヒ素の群から選ばれた少なくとも1種以上の元素を0.1ppm～0.5重量%含有させることを許容する。このような構成のスパッタリングターゲットは、前記元素を含有することにより絶縁性のシリコンを主相とするターゲットに導電性がさらに付与されるため、安定したDCスパッタリングが可能になる。

【0035】前記ターゲットは、さらに炭化ケイ素(SiC)でそのSiに対し0.5～3.0wt%添加することを許容する。このような構成のスパッタリングターゲットは、前記SiCを含有することによりさらに導電性が付与されるため、安定したDCスパッタリングが可能になる。

【0036】次に、本発明に係るスパッタリングターゲットの製造方法の一例を詳細に説明する。

【0037】(第1工程) まず、最大粒径32μm以下の高純度のシリコン粉末に最大粒径20μm以下の高融点金属粉末を添加し、必要に応じて平均粒径約10μm前後のホウ素、リン、アンチモンおよびヒ素の群から選ばれた少なくとも1種以上の元素粉末および/または平均粒径約10μm前後の炭化ケイ素粉末を添加し、混合する。

【0038】前記最大粒径32μmを越える粗粒を含む高純度のシリコン粉末を使用すると、成形時に高密度化

することが困難になるばかりか、凝集等により組織の不均一の原因となり、スパッタリング時に安定した成膜を行うことが困難になる。好ましいシリコン粉末の最大粒径は、 $20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。

【0039】前記最大粒径が $20\mu\text{m}$ を越える高融点金属粉末を使用すると、成型時に高密度化することが困難になるとともに、高融点金属シリサイドの粒径が大きくなり、さらにその分散性も低下する虞がある。好ましい高融点金属シリサイドの最大粒径は $15\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。また、前記高融点金属粉末の平均粒径は $5\sim 10\mu\text{m}$ にすることが好ましい。前記高融点金属粉末の平均粒径を $5\mu\text{m}$ 未満にすると、高融点金属にガス成分が吸着し、その結果焼結体に残量ガス成分が多くなる虞がある。前記高融点金属粉末の平均粒径が $10\mu\text{m}$ を越えると、シリサイド合成反応時にシリサイド粒が粗粒になる可能性がある。

【0040】前記必要に応じて添加されるホウ素のような元素粉末、炭化ケイ素粉末として平均粒径が $10\mu\text{m}$ より粗いものを用いると、成形時に高密度化することが困難になるばかりか、凝集等により組織の不均一の原因となる虞がある。これら粉末の好ましい平均粒径は、 $8\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $6\mu\text{m}$ 以下である。

【0041】前記混合は、24時間以上行うことが好ましい。これより短い時間の混合では、添加する高融点金属はもとより、ホウ素のような添加元素粉末、炭化ケイ素粉末の分散性が低下して組織が不均一になる虞がある。

【0042】(第2工程)前記混合粉末を成型型に充填し、 $10^{-2}\sim 10^{-3}\text{Pa}$ の真空中、 $0.1\sim 3\text{MPa}$ のプレス圧力で $1000^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ に加熱する。この時、前記混合粉末中のシリコン粉末と高融点金属粉末とが反応して高融点金属シリサイドが合成される。つづいて、 $10^{-2}\sim 10^{-3}\text{Pa}$ の真空中、もしくは $5.32\times 10^4\sim 6.65\times 10^4\text{Pa}$ の不活性ガス雰囲気中で、 $24.5\sim 39.2\text{MPa}$ のプレス圧力で $1350^{\circ}\text{C}\sim 1450^{\circ}\text{C}$ に焼結することにより前記高融点金属シリサイドを含む成形物が焼結して緻密化される。

【0043】すなわち、高融点金属シリサイドの合成を $1000^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ の温度下にて低圧で保持し、その後主相であるSiの融点直下で加圧焼結を行うことによって、緻密化(相対密度は90%以上)された焼結体を得ることが可能になる。

【0044】(第3工程)前記焼結体を焼結後の冷却工程において無加圧で $1200^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ の温度にて保持し残留応力除去した後、冷却する。

【0045】前記焼結工程後の融点直下の状態から一気に冷却を行うと、温度による熱膨張差が大きいことや、焼結体内部に残留応力が生じて焼結体にクラックが入りやすくなり、製品歩留まりを低下させる虞がある。

【0046】このようなことから緻密化後に無加圧状態で $1200^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ の温度にて一旦保持し、冷却を行う方式を採用することによって、主成分がシリコン(70~97重量%含有)で、微量の高融点金属シリサイドを含み、スパッタ面は、X線回折法(XRD)により求められたSi(111)面のピークの半値幅が 0.5deg 以下で、かつ高融点金属シリサイド(101)面のピークの半値幅が 0.5deg 以下であるスパッタリングターゲットを製造することが可能になる。また、焼結体にクラックが入ることが少なくなり、製品歩留まりを向上させることができる。さらに、残留応力の低下によりスパッタ粒子の指向性が向上され、パーティクルの発生を低減することが可能になる。

【0047】前記保持時の温度を 1200°C 未満にすると、残留応力を効果的に除去することが不十分になり、本発明で意図する半値幅を得ることが困難になる。一方、前記熱処理時の温度が 1300°C を超えると、この後の冷却時に焼結体にクラックが入り易くなる。好ましい温度は、 $1230\sim 1260^{\circ}\text{C}$ である。

【0048】前記保持時間は、3~6時間であることが好ましい。この保持時間があまり短くすると、残留応力の除去が不十分になり、本発明で意図する半値幅を得ることが困難になる。一方、前記保持時間があまり長くするとシリコンおよびシリコン粒の粗大化を招く可能性がある。より好ましい保持時間は、3~5時間、さらに好ましくは4~5時間である。

【0049】製造されたスパッタリングターゲットは、パーティクルの発生を抑制した安定的な成膜を行うことができると共に、均一な膜厚を得ることができ、従来と同等以上の耐酸性、高透過率の膜を成膜できる。

【0050】本発明においては、前記スパッタリングターゲットを用いて、例えば常法により透明基板上に薄膜を形成することにより位相シフトマスクブランクおよび位相シフトマスクを製造することができる。具体的には、例えば透明基板上に薄膜を成膜して光半透過膜を形成することにより位相シフトマスクブランクを製造し、さらにその光半透過膜をパターンニングすることにより位相シフトマスクを製造する。

【0051】製造された位相シフトマスクブランクおよび位相シフトマスクは、パーティクルが少なく、均一な膜厚を有するため、良好な特性を有する。

【0052】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例を詳細に説明する。

【0053】(実施例1)最大粒径 $32\mu\text{m}$ 以下に篩い分けした高純度Si粉末に、最大粒径 $15\mu\text{m}$ (平均粒径 $10\mu\text{m}$)のMo粉末を5wt%配合し、高純度Arガスで置換したボールミルで48時間混合した。つづいて、この混合粉末を黒鉛製の成形用型内に充填した。この成形用型をホットプレス装置に設置し、真空度 5×1

0⁻³以下の真空中において、圧力1.5MPaで1150℃×1時間保持した後、1380℃まで昇温し、圧力29.4MPa、3時間の条件で焼結を行った。その後、冷却工程において1200℃で1時間加熱保持して残留応力を除去し、冷却することにより緻密な焼結体を作製した。

【0054】得られた焼結体に所定の機械加工、研削加工を施し、直径127mm、厚さ6mmのターゲットを製造した。

【0055】（実施例2）最大粒径32μm以下に篩い分けした高純度Si粉末に、最大粒径15μm（平均粒径10μm）のTa粉末を10wt%、導電性付与のためのSiC粉末を1wt%配合し、高純度Arガスで置換したボールミルで48時間混合した。つづいて、この混合粉末を黒鉛製の成形用型内に充填した。この成形用型をホットプレス装置に設置し、真空度5×10⁻³以下の真空中において、圧力1.5MPaで1250℃×1時間保持した後、1400℃まで昇温し、圧力34.3MPa、3時間の条件で焼結を行った。その後、冷却工程において1300℃で1.5時間加熱保持して残留応力を除去し、冷却することにより緻密な焼結体を作製した。

【0056】得られた焼結体に所定の機械加工、研削加工を施し、実施例1と同様な直径127mm、厚さ6mmのターゲットを製造した。

【0057】（実施例3）最大粒径32μm以下に篩い分けした高純度Si粉末に、最大粒径12μm（平均粒径10μm）のW粉末を10wt%配合し、高純度Arガスで置換したボールミルで48時間混合した。つづいて、この混合粉末を黒鉛製の成形用型内に充填した。この成形用型をホットプレス装置に設置し、真空度5×10⁻³以下の真空中において、圧力1.5MPaで1200℃×1時間保持した後、1390℃まで昇温し、圧力29.4MPa、5時間の条件で焼結を行った。その後、冷却工程において1300℃で1時間加熱保持して残留応力を除去し、冷却することにより緻密な焼結体を作製した。

【0058】得られた焼結体に所定の機械加工、研削加工を施し、実施例1と同様な直径127mm、厚さ6mmのターゲットを製造した。

【0059】（実施例4）最大粒径32μm以下に篩い分けした高純度Si粉末に、最大粒径15μm（平均粒径10μm）のTi粉末を10wt%、平均粒径5μmのボロン（B）粉末を0.3wt%配合し、高純度Arガスで置換したボールミルで48時間混合した。つづいて、この混合粉末を黒鉛製の成形用型内に充填した。この成形用型をホットプレス装置に設置し、真空度5×10⁻³以下の真空中において、圧力1.5MPaで1200℃×1時間保持した後、1350℃まで昇温し、圧力29.4MPa、4時間の条件で焼結を行った。その

後、冷却工程において1200℃で2時間加熱保持して残留応力を除去し、冷却することにより緻密な焼結体を作製した。

【0060】得られた焼結体に所定の機械加工、研削加工を施し、実施例1と同様な直径127mm、厚さ6mmのターゲットを製造した。

【0061】（実施例5）最大粒径32μm以下に篩い分けした高純度Si粉末に、最大粒径14μm（平均粒径10μm）のCr粉末を16wt%配合し、高純度Arガスで置換したボールミルで48時間混合した。つづいて、この混合粉末を黒鉛製の成形用型内に充填した。この成形用型をホットプレス装置に設置し、真空度5×10⁻³以下の真空中において、圧力1.5MPaで1100℃×1時間保持した後、1330℃まで昇温し、圧力29.4MPa、4時間の条件で焼結を行った。その後、冷却工程において1250℃で2時間加熱保持して残留応力を除去し、冷却することにより緻密な焼結体を作製した。

【0062】得られた焼結体に所定の機械加工、研削加工を施し、実施例1と同様な直径127mm、厚さ6mmのターゲットを製造した。

【0063】（実施例6）最大粒径32μm以下に篩い分けした高純度Si粉末に、最大粒径15μm（平均粒径10μm）のNb粉末を5wt%、平均粒径7μmのリン（P）粉末を0.05wt%配合し、高純度Arガスで置換したボールミルで48時間混合した。つづいて、この混合粉末を黒鉛製の成形用型内に充填した。この成形用型をホットプレス装置に設置し、真空度5×10⁻³以下の真空中において、圧力1.5MPaで1200℃×1時間保持した後、1350℃まで昇温し、圧力29.4MPa、3時間の条件で焼結を行った。その後、冷却工程において1200℃で1時間加熱保持して残留応力を除去し、冷却することにより緻密な焼結体を作製した。

【0064】得られた焼結体に所定の機械加工、研削加工を施し、実施例1と同様な直径127mm、厚さ6mmのターゲットを製造した。

【0065】（実施例7）最大粒径32μm以下に篩い分けした高純度Si粉末に、最大粒径15μm（平均粒径10μm）のW粉末を10wt%、導電性付与のためのSiC粉末を1wt%配合し、高純度Arガスで置換したボールミルで48時間混合した。つづいて、この混合粉末を黒鉛製の成形用型内に充填した。この成形用型をホットプレス装置に設置し、真空度5×10⁻³以下の真空中において、圧力1.5MPaで1150℃×1時間保持した後、1350℃まで昇温し、圧力34.3MPa、4時間の条件で焼結を行った。その後、冷却工程において1200℃で2時間加熱保持して残留応力を除去し、冷却することにより緻密な焼結体を作製した。

【0066】得られた焼結体に所定の機械加工、研削加

工を施し、実施例1と同様な直径127mm、厚さ6mmのターゲットを製造した。

【0067】(比較例1) 最大粒径 $32\mu\text{m}$ 以下に篩い分けした高純度Si粉末に、最大粒径 $15\mu\text{m}$ (平均粒径 $10\mu\text{m}$)のMo粉末を10wt%配合し、高純度Arガスで置換したボールミルで48時間混合した。つづいて、この混合粉末を黒鉛製の成形用型内に充填した。この成形用型をホットプレス装置に設置し、真空度 5×10^{-3} 以下の真空中において、圧力1.5MPaで700℃×1時間保持した後、1380℃まで昇温し、圧力29.4MPa、3時間の条件で焼結を行った。その後、冷却工程において800℃で1時間加熱保持した後、冷却することにより緻密な焼結体を作製した。

【0068】得られた焼結体に所定の機械加工、研削加工を施し、実施例1と同様な直径127mm、厚さ6mmのターゲットを製造した。

【0069】(比較例2) 最大粒径 $32\mu\text{m}$ 以下に篩い分けした高純度Si粉末に、最大粒径 $15\mu\text{m}$ (平均粒径 $10\mu\text{m}$)のW粉末を20wt%、平均粒径 $7\mu\text{m}$ のリン(P)粉末を0.07wt%配合し、高純度Arガスで置換したボールミルで48時間混合した。つづいて、この混合粉末を黒鉛製の成形用型内に充填した。この成形用型をホットプレス装置に設置し、真空度 5×10^{-3} 以下の真空中において、圧力1.5MPaで800℃×1.5時間保持した後、1380℃まで昇温し、圧力34.13MPa、5時間の条件で焼結を行った。その後、冷却工程において加熱処理することなく、冷却することにより焼結体を作製した。

【0070】得られた焼結体に所定の機械加工、研削加工を施し、実施例1と同様な直径127mm、厚さ6mmのターゲットを製造した。

【0071】(比較例3) 最大粒径 $32\mu\text{m}$ 以下に篩い分けした高純度Si粉末に、最大粒径 $12\mu\text{m}$ (平均粒径 $10\mu\text{m}$)のTi粉末を5wt%配合し、高純度Arガスで置換したボールミルで48時間混合した。つづいて、この混合粉末を黒鉛製の成形用型内に充填した。この成形用型をホットプレス装置に設置し、真空度 5×10^{-3} 以下の真空中において、圧力1.5MPaで600℃×1時間保持した後、1350℃まで昇温し、圧力39.12MPa、4時間の条件で焼結を行った。その後、冷却工程において1000℃で1時間加熱保持し、冷却することにより緻密な焼結体を作製した。

【0072】得られた焼結体に所定の機械加工、研削加工を施し、実施例1と同様な直径127mm、厚さ6mmのターゲットを製造した。

【0073】(比較例4) 最大粒径 $32\mu\text{m}$ 以下に篩い分けした高純度Si粉末に、最大粒径 $14\mu\text{m}$ (平均粒径 $10\mu\text{m}$)のNb粉末を12wt%、平均粒径 $10\mu\text{m}$ のアンチモン(Sb)粉末を0.1wt%配合し、高純度Arガスで置換したボールミルで48時間混合した。

つづいて、この混合粉末を黒鉛製の成形用型内に充填した。この成形用型をホットプレス装置に設置し、真空度 5×10^{-3} 以下の真空中において、圧力1.5MPaで600℃×1.5時間保持した後、1350℃まで昇温し、圧力34.3MPa、3時間の条件で焼結を行った。その後、冷却工程において加熱処理することなく、冷却することにより焼結体を作製した。

【0074】得られた焼結体に所定の機械加工、研削加工を施し、実施例1と同様な直径127mm、厚さ6mmのターゲットを製造した。

【0075】(比較例5) 最大粒径 $32\mu\text{m}$ 以下に篩い分けした高純度Si粉末に、最大粒径 $12\mu\text{m}$ (平均粒径 $10\mu\text{m}$)のCr粉末を10wt%、導電性付与のためのSiC粉末を1wt%配合し、高純度Arガスで置換したボールミルで48時間混合した。つづいて、この混合粉末を黒鉛製の成形用型内に充填した。この成形用型をホットプレス装置に設置し、真空度 5×10^{-3} 以下の真空中において、圧力1.5MPaで1000℃×1時間保持した後、1330℃まで昇温し、圧力29.4MPa、3時間の条件で焼結を行った。その後、冷却工程において加熱処理することなく、冷却することにより緻密な焼結体を作製した。

【0076】得られた焼結体に所定の機械加工、研削加工を施し、実施例1と同様な直径127mm、厚さ6mmのターゲットを製造した。

【0077】(比較例6) 最大粒径 $32\mu\text{m}$ 以下に篩い分けした高純度Si粉末に、最大粒径 $15\mu\text{m}$ (平均粒径 $10\mu\text{m}$)のW粉末を5wt%配合し、高純度Arガスで置換したボールミルで48時間混合した。つづいて、この混合粉末を黒鉛製の成形用型内に充填した。この成形用型をホットプレス装置に設置し、真空度 5×10^{-3} 以下の真空中において、圧力1.5MPaで1100℃×1時間保持した後、1350℃まで昇温し、圧力29.4MPa、4時間の条件で焼結を行った。その後、冷却工程において600℃で1時間加熱保持し、冷却することにより緻密な焼結体を作製した。

【0078】得られた焼結体に所定の機械加工、研削加工を施し、実施例1と同様な直径127mm、厚さ6mmのターゲットを製造した。

【0079】実施例1～7および比較例1～6のターゲットを前述した図1に示す評価サンプル採取位置(センタ、トップ、ボトム、レフト、ライト)から長さ15mm、幅15mmのサンプルを取り出し、相対密度計測、組織観察、Si(111)面、高融点金属シリサイド(101)面の半値幅を調査した。具体的には、相対密度に関してはバラライン含浸法によるアルキメデス法、組織についてはシリサイド相の最大粒径の計測を行った。また、半値幅に関してはターゲットのスパッタ面を前述した条件で研磨して表面粗さをRmaxで $0.1\mu\text{m}$ とし、このスパッタ面について前述したX線源にCu

—k α 線を使用したX線回折装置（理学機器社製商品名；RAD-B）によりプロファイルを取り、計測した。これらの結果を下記表1（実施例1～7）および下記表2（比較例1～6）に示す。

【0080】また、得られた実施例1～7および比較例1～6のターゲットをスパッタリング装置（ULVAC製商品名；SH-550）を用いて 2×10^{-3} torrのアルゴンガス圧力の条件下でスパッタリングを行い、5インチウェハに厚さがおおよそ2000オングストロームの膜を堆積させた。図2に示すウェハ2の評価サンプル採取位置（センタ、トップ、ボトム、レフト、ライ

ト）よりサンプルを切りだし、膜厚を膜厚計測器（TE NCOR社製商品名；alpha-Step 200）を用いて計測し、 $[(\text{最大値} - \text{最小値}) / (\text{最大値} + \text{最小値})]$ により、膜厚のばらつきを算出した。また、パーティクルカウンター（商品名；WM-3）によりパーティクル数；ピース／ウェハ（p／ウェハ）計測した。これらの結果を下記表1（実施例1～7）および下記表2（比較例1～6）に示す。

【0081】

【表1】

10

表 1

	タゲット組成		焼結	焼結後の 加熱保持	タゲットの特性				成膜特性	
	主要 組成	他の 含有 元素			最大シリサイト 粒径 (μm)	相対 密度 (%)	Si (111) 半値幅 (deg)	MoSi ₂ (101) 半値幅 (deg)	膜厚 ばらつき (%)	≤0.3 μm の シリサイト数 (p/μm)
実施例 1	Si- 5wt%Mo	—	1150°C×1h→ 1380°C×3h	1200°C ×1h	10	97	0.2	0.2	9	12
実施例 2	Si- 10wt%Ta	SiC	1250°C×1h→ 1400°C×3h	1300°C ×1.5h	15	92	0.3	0.4	20	23
実施例 3	Si- 10wt%W	—	1200°C×1h→ 1390°C×5h	1300°C ×1h	8	98	0.1	0.1	7	10
実施例 4	Si- 10wt%Ti	B	1200°C×1h→ 1350°C×4h	1200°C ×2h	17	93	0.4	0.3	18	20
実施例 5	Si- 16wt%Cr	—	1100°C×1h→ 1330°C×4h	1250°C ×2h	25	96	0.3	0.3	26	28
実施例 6	Si- 5wt%Nb	P	1200°C×1h→ 1350°C×3h	1200°C ×1h	13	89	0.4	0.1	20	16
実施例 7	Si- 10wt%W	SiC	1150°C×1h→ 1350°C×4h	1200°C ×2h	20	86	0.2	0.2	17	30

【表2】

表 2

	ターゲット組成		焼結	焼結後の 加熱保持	ターゲットの特性				成膜特性	
	主要 組成	他の 含有 元素			最大シフト 粒径(μm)	相対 密度 (%)	Si(111) 半値幅 (deg)	MoSi ₂ (101) 半値幅 (deg)	膜厚 ばらつき (%)	$\leq 0.3\mu\text{m}$ の パーティクル数 ($\rho/\mu\text{m}^2$)
比較例 1	Si- 10wt%Mn	—	700°C x 1h → 1380°C x 3h	800°C x 1h	12	81	0.8	0.9	38	120
比較例 2	Si- 20wt%W	P	800°C x 1.5h → 1380°C x 5h	—	10	85	1.1	0.9	45	98
比較例 3	Si- 5wt%Ti	—	600°C x 1h → 1350°C x 4h	1000°C x 1h	15	73	1.1	1.3	40	204
比較例 4	Si- 12wt%Nb	Sb	600°C x 1h → 1350°C x 4h	1100°C x 1h	18	89	0.4	1.3	28	119
比較例 5	Si- 10wt%Cr	SiC	1000°C x 1h → 1330°C x 3h	—	20	92	1.2	1.1	24	302
比較例 6	Si- 5wt%W	—	1100°C x 1h → 1350°C x 4h	600°C x 1h	12	95	1.2	0.2	21	259

【0083】前記表1および表2から明らかなように、本発明の実施例1～7と比較例1～6のスパッタリングターゲットをスパッタリングすることにより成膜された膜の膜厚バラツキおよびパーティクル発生数を比較すると、実施例1～7のターゲットのスパッタリングにより成膜された膜は比較例1～6のターゲットでは達成することができなかった低パーティクル化、膜厚均一性を得

ることが可能となることがわかる。

【0084】実施例1～7のスパッタリングターゲットを用いて、例えば常法により透明基板上に成膜して薄膜を形成することにより位相シフトマスクブランクを製造した。さらに、この位相シフトマスクブランクの光半透過膜をパターンニングすることにより位相シフトマスクを製造した。

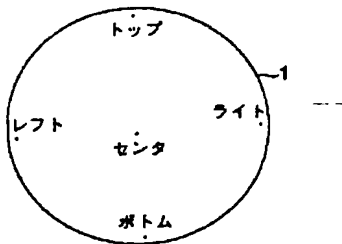
【0085】製造された位相シフトマスクブランクおよび位相シフトマスクは、パーティクルが少なく、均一な膜厚を有し、良好な特性を有していた。

【0086】

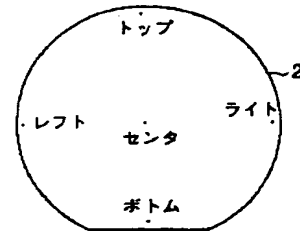
【発明の効果】以上詳述したように、本発明によればスパッタリング時において、従来達成することができなかった低パーティクル化、均一膜厚で、さらに耐酸性、高透過率な膜を成膜することが可能で、位相シフトマスクブランクおよび位相シフトマスクにおける光半透過部の薄膜の形成等に極めて有用なスパッタリングターゲットおよびその製造方法を提供することができる。

【0087】また、本発明によれば膜中のパーティクル

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 山野辺 尚
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内
(72)発明者 石上 隆
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内
(72)発明者 渡邊 光一
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 矢部 洋一郎
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 東
芝電子エンジニアリング株式会社内
(72)発明者 鈴木 幸伸
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内
Fターム(参考) 2H095 BB03 BB25
4K029 BA35 CA05 DC05 DC09